

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
15. März 2001 (15.03.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/18062 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08B 11/20,
11/08

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): HAMMES, Alf
[DE/DE]; Marie-Juchacz-Strasse 21, 55252 Mainz-Kastel
(DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/08538

(22) Internationales Anmeldedatum:
1. September 2000 (01.09.2000)

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): JP, KR, MX, US.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

Veröffentlicht:

— Mit internationalem Recherchenbericht.

(30) Angaben zur Priorität:
199 41 893.4 3. September 1999 (03.09.1999) DE

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US*): CLARIANT GMBH [DE/DE]; Brünigstrasse 50,
65929 Frankfurt am Main (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: LOW-VISCOUS CELLULOSE ETHERS THAT FLOCCULATE IN HOT WATER, METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF AND THEIR USE

(54) Bezeichnung: NIEDERVISKOSE, HEISSWASSER-FLOCKBARE CELLULOSEETHER, VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG DURCH DEPOLYMERISATION SOWIE DEREN VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to low-viscous cellulose ethers that flocculate in hot water and that have a high degree of purity and whiteness. The invention also relates to a method of producing the same by acidic-catalyzed hydrolytic depolymerization in the presence of an oxidation agent, as well as to the use thereof.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft niederviskose, heisswasser-flockbare Celluloseether von hoher Reinheit und hohem Weissgrad, Verfahren zu deren Herstellung durch Depolymerisation mittels sauer katalysiertem, hydrolytischem Abbau, gegebenenfalls in Gegenwart eines Oxidationsmittels sowie deren Verwendung.

WO 01/18062 A1



Niederviskose, heißwasser-flockbare Celluloseether, Verfahren zu deren Herstellung durch Depolymerisation sowie deren Verwendung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft niederviskose, heißwasser-flockbare Celluloseether von hoher Reinheit und hohem Weißgrad, Verfahren zur Herstellung dieser Celluloseether durch Depolymerisation mittels sauer katalysiertem, hydrolytischem Abbau, gegebenenfalls in Gegenwart eines

10 Oxidationsmittels, sowie deren Verwendung.

Der Abbau von Celluloseethern mit hohen Polymerisationsgraden ist seit langem bekannt und kann auf mannigfaltige Art erreicht werden. Insbesondere der Abbau zu niedrigstviskosen Produkten hat dabei große Aufmerksamkeit auf sich

15

gezogen, da diese Produkte unter anderem als Coatingmaterial für Pharmawirkstoffe oder Saatgut, aber auch z. B. in der

Suspensionspolymerisation, vorteilhaft eingesetzt werden können. Als

niedrigstviskose Produkte werden im folgenden Celluloseether bezeichnet, deren Höppler-Viskosität, gemessen 2,0 %ig (absolut trocken) in Wasser bei 20°C, nicht

20

mehr als 50 mPas beträgt.

Die zum Abbau von Celluloseethern eingesetzten Verfahren umfassen neben der sauer katalysierten hydrolytischen Spaltung der acetalischen Bindung u.a. den oxidativen Abbau sowie den Abbau durch energiereiche Strahlung oder

25

Mikroorganismen/Enzyme.

Der Viskositätsabbau von Celluloseethern durch Bestrahlung mit energiereicher Strahlung wird zum Beispiel in der DE-A-44 34 280 und der US-A-2 895 891 beschrieben. Salzfreie Celluloseether werden bei der Wahl geeigneter

30

Reaktionsbedingungen auch vernetzt statt abgebaut. Nachteile des Verfahrens sind im wesentlichen die Produktion uneinheitlichen Materials (Abhängigkeit des Polymerisationsgrades von bestrahlter Schichtdicke, Eindringtiefe der Strahlung, Strahlungsintensität), die fehlende Möglichkeit, Reaktionsnebenprodukte aus dem

Gemisch zu entfernen sowie die allgemein der öffentlichen Kritik ausgesetzte Strahlenbehandlung.

Verfahren zum oxidativen Abbau von Celluloseethern werden unter anderem in
5 der US-A-2 912 431, der US-A-4 316 982, der CH-B-461 455, der
DE-A-20 16 203 und der GB-B-953 944 beschrieben.

Die US-A-2 912 431 beschreibt ein Verfahren, bei dem Hypohalite, Peroxide oder
Periodate Carboxymethylcellulosen in einem Gemisch mit wäßrigem Alkohol bei
10 40 bis 80°C unter gleichzeitiger Bleichung abbauen.

Der Abbau von wasserfeuchten Celluloseethern mit einem Trockengehalt von 40
bis 75 % mit Ozon/Luft/Sauerstoff-Gemischen bei 0 bis 60°C wird in der
US-A-4 316 982 beschrieben. Die CH-B-461 455 beschreibt ein Verfahren, bei
dem der Celluloseether bei einem maximalen Wassergehalt von 75 % mit 0,1 bis
15 10 %iger wäßriger Wasserstoffperoxid-Lösung gemischt wird. Das resultierende
Gemisch wird dann bei 100 bis 250°C oxidativ abgebaut und getrocknet, bis das
H₂O₂ verbraucht ist.

In der DE-A-20 16 203 wird ein Verfahren zum Abbau von Celluloseethern
beschrieben, bei dem ein weitestgehend trockenes Pulver mit einem maximalen
20 Wassergehalt von 5 % mit einer Hydrogenperoxid-Lösung gemischt und bei 50
bis 150°C abgebaut wird.

In der GB-B-953 944 wird die Reduktion der Viskosität wasserlöslicher, nicht-
ionischer Celluloseether im trockenen oder befeuchteten Zustand durch
Umsetzung mit H₂O₂ bei erhöhten Temperaturen erreicht.

25 Der oxidative Abbau der Celluloseether führt dabei in der Regel zur Bildung
zahlreicher Nebenprodukte.

Falls der Abbau an feuchtem oder fertigem Produkt ohne nachgeschalteten
Reinigungsschritt erfolgt, um die Ausbeute zu optimieren, werden die gebildeten
30 Nebenprodukte aus dem depolymerisierten Produkt nicht mehr entfernt. Durch
oxidativen Abbau hergestellte niedrigstviskose Celluloseether sind aufgrund der
drastischen Reaktionsbedingungen normalerweise gefärbt.

Einfache hydrolytische Abbauprozesse mit anorganischen oder organischen Säuren werden zum Beispiel in der US-A-1 679 943, der US-A-1 943 461, der EP-B-0 497 985 und der EP-A-0 210 917 beschrieben.

- 5 In der US-A-1 943 461 werden die vorgemahlenen Celluloseether mit verdünnten Säuren oder deren Mischungen (Konzentration 0,5 bis 5%, ein Vielfaches des Gewichtes des abzubauenen Celluloseethers) in einem geschlossenen Druckkessel für 20 bis 60 Minuten bei 0,7 bis 5,2 bar Druck und Temperaturen von 115 bis 160°C abgebaut. In der US-A-1 679 943 wird der Abbau von Celluloseethern mit unterschiedlichen Säuregemischen beschrieben, wobei weder
10 ein Druckkessel noch eine erhöhte Temperatur benötigt wird. Insbesondere bei Raumtemperatur resultieren daraus jedoch unakzeptabel lange Reaktionszeiten, die im Bereich von mehreren Tagen liegen können.

- In der EP-B-0 497 985 werden Zellstoffe mit niedriger Kupferzahl, d.h. hohem α -Cellulosegehalt, gewaschen, getrocknet, gemahlen und mit einer
15 0,5 gew.-%igen wässrigen HCl-Lösung bei einer Temperatur von etwa 70°C versetzt. Eine wichtige Rolle bei diesem Verfahren spielt der Wassergehalt des Celluloseethers. Er darf einerseits bei der Trocknung nicht unter 1 % sinken, da eine zu starke Trocknung zu einer Verhornung und Gelbfärbung der Produkte
20 führt, andererseits aber während des Abbaus nicht mehr als 5 % betragen, da bei niedermolekularen Celluloseethern wesentliche Mengen Wasser die Gelbildung begünstigen. Die resultierenden Celluloseether weisen sehr niedrige Viskositäten auf (< 20 mPas, 2,0 %ig bei 20°C). Ein ähnliches Verfahren wird in der EP-A-0 210 917 beschrieben. Dort wird ein Celluloseetherpulver, das 3 bis 8 %
25 Wasser enthält, mit 0,1 bis 1 Gew.-% einer wässrigen HCl-Lösung bei 40 bis 85°C abgebaut.

- Insbesondere der Abbau zu niedrigstviskosen Produkten hoher Reinheit kann auch durch den Einsatz von HCl als Gas erreicht werden. Derartige Verfahren
30 werden zum Beispiel in der US-A-3 391 135 und der US-A-4 061 859 beschrieben.

- Die US-A-3 391 135 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Celluloseethern mit Lösungsviskositäten von weniger als 10 mPas (2,0 %ig bei 20°C) aus höherviskosen Celluloseether-Pulvern mit Wassergehalten kleiner 5 % bei 30 bis 80°C. Überschüssiges HCl-Gas wird entfernt und der Celluloseether dann durch
- 5 Untermischen einer schwachen Base neutralisiert.
- Gemäß der US-A-4 061 859 werden Celluloseether als trockene Pulver, mit einem Wassergehalt von 0,01 bis 5 Gew.-%, mit Halogenwasserstoff bei 15 bis 80°C abgebaut und dann durch Untermischen von Natriumbicarbonat oder Einleitung von Ammoniakgas neutralisiert. Die Bleichung des gewonnenen
- 10 Materials wird mit Schwefeldioxidgas erreicht, mit dem das abgebaute Material nach der Depolymerisierungsstufe in Kontakt gebracht wird. Mit diesem Verfahren können Celluloseether zu niedrigstviskosen Produkten abgebaut werden, deren Startviskosität mehrere Hunderttausend mPas betragen hat. Die der Depolymerisation nachgeschaltete Bleichstufe ermöglicht eine Farbaufhellung der
- 15 Produkte.

- Der hydrolytische Abbau ist funktionsgruppenneutral und schonend und kann zur Herstellung niedrigstviskoser Produkte eingesetzt werden. Befindet sich der abzubauen Celluloseether jedoch in größerer Verdünnung in wässrigem
- 20 Medium, sind Ausbeuteverluste durch teilweise Lösung des Materials kaum zu vermeiden. Baut man dagegen vollständig aufgearbeitete, gemahlene und getrocknete Celluloseether mit wenig wässrigem oder gasförmigem HCl ab, muß durch Abmischung mit schwachen Basen neutralisiert werden. Das erhöht den Salzgehalt des fertigen Produkts und Reaktionsnebenprodukte werden nicht aus
- 25 dem Produkt entfernt. Ist der Wassergehalt während des Abbaus zu hoch, kann man partielle Anlösung und Verklebung des Materials nur schwer vermeiden. Die gleichmäßige Verteilung der geringen Säuremengen und ein möglichst uniformer Polymerisationsgrad sind dann ebenfalls schwer zu realisieren. Bei besonders schonender Reaktionsführung kann eine Gelbfärbung nur reduziert, nicht aber
- 30 unterdrückt werden. Eine nachträgliche Bleiche der Produkte erhöht zwar den Weißgrad des Materials, bedeutet aber einen zusätzlichen Verfahrensschritt und führt nicht zu einer Entfernung der gebildeten Nebenprodukte.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein Verfahren zur Depolymerisation von Celluloseethern zur Verfügung zu stellen, das nicht die genannten Nachteile des Standes der Technik aufweist.

Insbesondere wurde nach Möglichkeiten gesucht, niedrigstviskose Celluloseether
5 herzustellen, die neben möglichst uniformen Polymerisationsgraden und geringen Nebenprodukt-Bestandteilen einen sehr geringen Salzgehalt und einen hohen Weißgrad besitzen und klare Lösungen mit hohen Transmissionswerten liefern sollten, so daß sie insbesondere im Bereich Pharmacoating (Tabletten, Dragees, Kapseln), Kosmetik, Lebensmittel und Suspensionspolymerisation vorteilhaft
10 eingesetzt werden können.

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Depolymerisation von heißwasser-flockbaren Celluloseethern durch hydrolytischen Abbau mittels Säuren, das dadurch gekennzeichnet ist, daß der Abbau bei einer Temperatur
15 oberhalb des Flockpunktes des Celluloseethers als konzentrierter, wäßriger Slurry durchgeführt wird.

Als Celluloseether können dabei alle bekannten Celluloseether eingesetzt werden, die heißwasser-flockbar sind.

20

Bevorzugt sind Alkylcellulosen, wie z.B. Methyl-, Ethyl- und Propylcellulose, sowie Mischether derselben, wie z.B. Hydroxyethylmethyl-, Hydroxypropylmethyl-, Ethylhydroxyethyl- und Ethylmethylcellulose.

25 Die Herstellung und Aufarbeitung der zum Abbau eingesetzten Celluloseether ist in keinsten Weise beschränkt. Sie können nach allen dem Fachmann bekannten Verfahren hergestellt und aufgearbeitet werden (Ullmann's Enzyklopädie der Technischen Chemie; Band 9, "Celluloseether", Verlag Chemie, Weinheim, 4. Auflage 1975, S. 192 ff).

30

Der Polymerisationsgrad sowie die Viskosität der einzusetzenden Celluloseether ist ebenfalls in keinsten Weise beschränkt. Bevorzugt sollte jedoch zum Abbau ein Celluloseether eingesetzt werden, dessen Polymerisationsgrad nicht zu weit von

dem Polymerisationsgrad entfernt liegt, der durch die Depolymerisation erreicht werden soll.

- 5 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden durch das erfindungsgemäße Verfahren niedrigstviskose Celluloseether hergestellt, die Höppler-Viskositäten, gemessen 2,0 %ig (absolut trocken) in Wasser bei 20°C von ≤ 50 mPas aufweisen.

- 10 Geeignete Säuren für den hydrolytischen Abbau sind Mineralsäuren, aber auch starke organische Säuren sowie Gemische derselben. Mineralsäuren sind jedoch bevorzugt.

- 15 Als Mineralsäuren werden besonders bevorzugt Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure sowie Phosphorsäure eingesetzt. Es können aber auch Gemische derselben verwendet werden.

- 20 Als starke organische Säuren werden vorzugsweise Trifluoressigsäure, Essigsäure, Ameisensäure, Oxalsäure, Phthalsäure, Maleinsäure sowie Benzoessäure eingesetzt. Es können aber auch Gemische derselben verwendet werden.

- 25 Der sauer katalysierte hydrolytische Abbau wird erfindungsgemäß oberhalb des Flockpunktes des Celluloseethers durchgeführt. Bevorzugt ist ein Temperaturbereich von 70 bis 105°C.

- 30 Das erfindungsgemäße Verfahren ist darüber hinaus dadurch gekennzeichnet, daß der Abbau als konzentrierter Slurry durchgeführt wird. Vorzugsweise beträgt das Gewichtsverhältnis von Wasser zu Celluloseether maximal 10:1, besonders bevorzugt maximal 7:1 und insbesondere maximal 5:1. Die Verwendung möglichst geringer Mengen Wasser als Suspensionsmittel führt zu sehr niedrigen Ausbeuteverlusten, die im allgemeinen durch das Lösen niedrigviskoser Bestandteile hervorgerufen werden.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden dem konzentrierten, wäßrigen Slurry vor, während und/oder nach der Depolymerisation in saurem oder neutralem Milieu zusätzlich Oxidationsmittel zugesetzt.

- 5 Als Oxidationsmittel werden vorzugsweise Wasserstoffperoxid sowie deren Salze, andere Peroxoverbindungen, wie z.B. Natriumperoxosulfat, Perborate (auch in Kombination mit Aktivatoren wie TAED), Natriumchlorit, Halogene, Halogenoxide sowie andere, zur Bleichung eingesetzte Verbindungen eingesetzt. Besonders bevorzugt ist Wasserstoffperoxid (H_2O_2).

10

Die Oxidationsmittel werden dabei im allgemeinen in Mengen von 0,01 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 10 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf den Celluloseether, eingesetzt.

- 15 Überraschenderweise wurde gefunden, daß der Zusatz von Oxidationsmitteln bereits in geringen Mengen von deutlich unter einem Prozent, vorzugsweise während des hydrolytischen Abbaus, neben einer Viskositätsverminderung dazu führt, daß Reaktionsnebenprodukte, die normalerweise zumindest teilweise auf dem Celluloseether adsorbiert werden und eine Färbung desselben verursachen, durch Oxidation in eine besser wasserlösliche Form überführt werden. Dies führt zu einer verbesserten Abtrennung der Nebenprodukte vom depolymerisierten Celluloseether. Folglich führt der Einsatz von Oxidationsmitteln, wie zum Beispiel H_2O_2 , zu einer Verbesserung des Weißgrades der Produkte bei gleichzeitiger Erhöhung des Uniformitätsgrades. Darüber hinaus sorgt der Zusatz von
- 20 Oxidationsmitteln für eine zusätzliche Reduktion der Endviskosität unter ansonsten identischen Bedingungen. Es kann also bei definierter Zielviskosität im Vergleich zur Durchführung des Verfahrens ohne Zusatz von Oxidationsmitteln die Reaktionszeit verkürzt und/oder die Säuremenge verringert werden.

- 30 Grundsätzlich ist die Zugabe des Oxidationsmittels auch vor oder nach dem hydrolytischen Abbau mittels Säuren denkbar, bevorzugt ist jedoch die Zugabe im Verlauf der Depolymerisation.

Der Abbau und die zusätzliche Farbaufhellung durch Oxidation und/oder Nebenproduktentfernung können entweder in einem Schritt durchgeführt werden, oder aber auch nacheinander erfolgen, und zwar sowohl im sauren Milieu als auch nach erfolgter (Teil-)Neutralisation.

- 5 Des weiteren kann der Abbau sowohl an fertig konfektioniertem Produkt als auch an feuchter Rohware mit üblichem Feuchtigkeitsgehalt durchgeführt werden. Da eine nachgeschaltete Trocknung und Mahlung zur Konfektionierung des Produktes notwendig ist, ist es bevorzugt, für den Abbau feuchte Rohware zu verwenden, wie sie in Produktionsprozessen anfällt.

10

Der Abbau kann beispielsweise an Stelle des letzten Auswaschungsschrittes bei zum Teil reduziertem Salzgehalt durchgeführt werden, da überschüssiges Salz der Umsetzung zum Celluloseether durch den wäßrigen Slurry ebenfalls entfernt wird. Es resultieren Produkte mit äußerst geringem Salzgehalt.

15

Die wäßrigen Lösungen der abgebauten Celluloseether weisen in der Regel durch Generierung saurer Gruppen am Celluloseether-Grundgerüst schwach saure pH-Werte auf. Der pH-Wert dieser Lösungen kann auf einen weitgehend neutralen pH von 5,5 bis 8,0 eingestellt werden, indem nach der Depolymerisation der

- 20 abgebaute Celluloseether zur Auswaschung der Reaktionsnebenprodukte nicht mit Wasser, sondern mit einer wäßrigen Lösung mindestens eines basischen Salzes (wie zum Beispiel Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Natriumsulfat, Natriumhydrogensulfat) bei einer Temperatur oberhalb des Flockpunktes des abgebauten Celluloseethers gewaschen wird. Ein zusätzlicher
- 25 Mischungsschritt, wie in anderen Verfahren zur Einstellung eines Ziel-pH-Wertes beschrieben, entfällt. Die Base wird gleichmäßig verteilt und der Celluloseether kann im normalen Verfahren in einem oder mehreren Schritten getrocknet und gemahlen werden.

- 30 Die Ausbeuten des beschriebenen Verfahrens liegen, in Abhängigkeit von der angestrebten Endviskosität und der Höhe des Flockpunktes des abzubauenen Celluloseethers, im allgemeinen zwischen ca. 80 % und 96 %. Da bei der wäßrigen Aufarbeitung von Celluloseethern, in Abhängigkeit von der Viskosität, in

der Regel zwischen 3 und 8 % Waschverlust auftreten und der Abbau an Stelle eines Waschschrilles durchgeführt werden kann, sind die Ausbeuteverluste minimiert. Eine Erhöhung der Ausbeute, insbesondere bei Produkten mit hohem Flockpunkt, kann durch Erhöhung der Abbautemperatur bei Durchführung in einer

5 Druckapparatur erreicht werden.

Die Viskosität der resultierenden Produkte kann im wesentlichen über die eingesetzte Menge Säure, die Reaktionszeit sowie gegebenenfalls die Menge zusätzlichen Oxidationsmittels gezielt eingestellt werden und ist sehr gut reproduzierbar. Aufgrund des gleichmäßigen Abbaus bei guter Durchmischung

10 sowie Verteilung der Reaktanden weisen die Produkte nahezu einheitliche Polymerisationsgrade auf.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren lassen sich Celluloseether mit einer hohen Reinheit sowie einem hohen Weißgrad herstellen. Besonders gute

15 Ergebnisse werden bei der Herstellung von Methylhydroxypropylcellulosen erzielt.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit

Methylhydroxypropylcellulosen mit einer Höppler-Viskosität, gemessen 2,0 %ig (absolut trocken) in Wasser bei 20°C, vorzugsweise von ≤ 50 mPas und

20 besonders bevorzugt ≤ 5 mPas.

Der Weißgrad von Methylhydroxypropylcellulosen mit einer Viskosität im Bereich von 5 bis 50 mPas liegt dabei vorzugsweise über 60 % und von

Methylhydroxypropylcellulosen, deren Viskosität ≤ 5 mPas beträgt, vorzugsweise

25 über 50 % (Grundlage: DIN-Norm 5033). Da der Weißgrad unter anderem abhängig ist von der Korngrößenverteilung des Celluloseethers, beziehen die angegebenen Werte sich auf Produkte, deren Anteil an Teilchen mit einer Größe von $< 125 \mu\text{m}$ bei maximal 50 %, vorzugsweise jedoch unter 10 % liegt.

30 Der Salzgehalt der hergestellten Celluloseether liegt vorzugsweise unter 0,4 Gew.-%, besonders bevorzugt unter 0,2 Gew.-% und insbesondere unter 0,1 Gew.-%.

Besonders bevorzugt sind Methylhydroxypropylcellulosen, deren Anteil an Methoxygruppen im Bereich von 28 bis 32 Gew.-% und deren Anteil an Hydroxypropylgruppen im Bereich von 5 bis 9 Gew.-% liegt.

- 5 Die beschriebenen Celluloseether eignen sich aufgrund ihrer hohen Reinheit sowie ihres hohen Weißgrades insbesondere zum Beschichten von Arzneimitteln bzw. Saatgut sowie zum Einsatz in Kosmetika, Lebensmitteln oder bei der Suspensionspolymerisation.
- 10 Die Erfindung wird im folgenden anhand von Ausführungsbeispielen näher beschrieben, ohne dadurch jedoch beschränkt zu werden.

Die Viskositäten wurden in den Beispielen, wenn nicht ausdrücklich anders vermerkt, 2,0 %ig (absolut trocken), in wäßriger Lösung mit einem Höppler-

- 15 Kugelfall-Viskosimeter der Firma Haake gemessen.

Die angegebenen Säuremengen bedeuten, sofern nichts anderes angegeben ist, Gewichtsprozent konzentrierte HCl (37 %ig), bezogen auf die Menge des eingesetzten Celluloseethers.

- 20 Beispiele 1 bis 12

In einem 30 l-Glas-Rührkessel der Firma QVF mit Flügelrührer werden 14 kg Wasser zum Sieden erhitzt. Es wird dann die entsprechende Menge konzentrierter Salzsäure langsam zugegeben und 5 kg (absolut trocken)

- 25 Startmaterial als wasserfeuchte Ware (Trockengehalt ca. 60 %) eingestreut. Darauf wird über einen Tropftrichter 50 g H₂O₂ (100 %) als wäßrige Lösung beliebiger Konzentration eingeführt, was einer Einsatzmenge von 1 Gew.-%, bezogen auf den Celluloseether, entspricht.

- Es wird die in Tabelle 1 angegebene Zeit bei 90 bis 100°C gerührt und dann
- 30 durch langsame Zugabe einer äquimolaren Menge verdünnter Natronlauge (1 Teil konzentrierte NaOH (50 %ig) + 3 Teile Wasser) im Verlauf von 30 Minuten auf pH 6,5 bis 7,5 neutralisiert.

Das resultierende Produkt wird heiß über eine Glasfritte mit entsprechender Porengröße abgenutscht und mit wenig kochendem Wasser nachgewaschen, um die zum Teil erheblich gefärbten Suspensionsmittelreste aus dem Produkt zu entfernen. Das Produkt wird dann getrocknet und auf einer handelsüblichen

- 5 Mühle zerkleinert. Dabei werden die Mahlparameter so gewählt, daß das resultierende Granulat folgende Korngrößenverteilung aufweist:

> 500 µm < 5 %

500 – 125 µm > 85 %

< 125 µm < 10 %

- 10 Aus dem Granulat werden die analytischen Kenndaten bestimmt, die in Tabelle 1 zusammengefaßt sind.

Tabelle 1: Sauer katalysierter Abbau heißwasser-flockbarer Celluloseether (MHPC) mit und ohne zusätzliches Oxidationsmittel

15

| Bsp. Nr. | Ausgangsmaterial ¹⁾ | HCl [Gew.-%] ²⁾ | Zeit [h] | H ₂ O ₂ | Weißgrad Pulver [%] ³⁾ | Viskosität [mPas] | Salz [%] ⁴⁾ | Transm. [%] ⁵⁾ | |
|----------|--------------------------------|----------------------------|----------|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------|------------------------|---------------------------|-----|
| | | | | | | 2,0 % | | 578 | 415 |
| 1 | A | 8 | 0,5 | - | 57 | 13,3 | 0,04 | 95 | 87 |
| 2 | A | 8 | 0,5 | + | 61 | 9,4 | 0,06 | 96 | 92 |
| 3 | A | 16 | 1 | - | 49 | 3,4 | 0,04 | 96 | 87 |
| 4 | A | 16 | 1 | + | 55 | 2,9 | 0,04 | 96 | 89 |
| 5 | B | 4 | 0,5 | - | 51 | 17,4 | 0,04 | 92 | 82 |
| 6 | B | 4 | 0,5 | + | 71 | 11,6 | 0,04 | 92 | 87 |
| 7 | B | 4 | 0,5 | + ⁶⁾ | 62 | 12,0 | 0,04 | 95 | 87 |
| 8 | B | 4 | 0,5 | - ⁷⁾ | 69 | 11,3 | 0,04 | 95 | 90 |
| 9 | C | 8 | 0,5 | - | 60 | 23,1 | 0,16 | 95 | 87 |
| 10 | C | 8 | 0,5 | + | 61 | 10,8 | 0,09 | 95 | 90 |
| 11 | C | 16 | 0,5 | - | 59 | 9,6 | 0,09 | 94 | 87 |
| 12 | C | 16 | 0,5 | + | 59 | 5,3 | 0,04 | 95 | 90 |

- 1) A Linterszellstoff 1, Methylhydroxypropylcellulose, $\text{OCH}_3 = 30,0 \%$,
 $\text{OC}_3\text{H}_6 = 7,2 \%$; wasserfeuchte Rohware, Trockengehalt ca. 61 %, Startviskosität vor Abbau (1,9 % absolut trocken): 340 mPas
- 5 B Linterszellstoff 2, Methylhydroxypropylcellulose, $\text{OCH}_3 = 29,1 \%$,
 $\text{OC}_3\text{H}_6 = 6,5 \%$; wasserfeuchte Rohware, Trockengehalt ca. 56 %, Startviskosität vor Abbau (1,9 %, absolut trocken): 50 mPas
- C Linterszellstoff 3, Methylhydroxypropylcellulose, $\text{OCH}_3 = 29,8 \%$,
 $\text{OC}_3\text{H}_6 = 6,9 \%$; wasserfeuchte Rohware, Trockengehalt ca. 62 %, Startviskosität vor Abbau (1,9 %, absolut trocken): 35000 mPas
- 10 2) Gewichtsprozent konz. Salzsäure (37 %ig), bezogen auf den Celluloseether (atro)
- 3) Grundlage: DIN-Norm 5033; gemessen mit Farbmeßgerät LF 90 (Hersteller Dr. Bruno Lange) gegen Weißstandard (Emaille-Weißstandard; Einstellung Remission = 71,5 %) durch Messung der Remission in % bei definierter
- 15 Wellenlänge; Universalmeßeinheit UME 3, Farbmeßkopf LF 90, Meßgeometrie $0^\circ/45^\circ$, Normallichtart C, Küvette aus Glas, Blaufilter BG12/5 (447 nm), Lichtschutzkappe $d = 50 \text{ mm}$
- 4) NaCl-Gehalt durch Neutralisation von Salzsäure mit Natronlauge
- 5) Transmission, gemessen in 1,0 %iger wäßriger Lösung (absolut trocken)
- 20 bei 578 nm und 415 nm gegen Wasser als Standard
- 6) unter Zusatz von 10 g H_2O_2
- 7) unter Zusatz von 50 g NaClO_2

Beispiele 13 und 14

25

Es wird wie bei Beispiel 1 bis 12 beschrieben verfahren, mit der Ausnahme, daß 25 kg statt 14 kg Wasser vorgelegt und für den Abbau 3,75 kg (atro) feuchte Rohware verwendet werden.

Tabelle 2: Sauer katalysierter Abbau heißwasser-flockbarer Celluloseether (MHEC) mit und ohne zusätzliches Oxidationsmittel

| Bsp. Nr. | Ausgangsmaterial ¹⁾ | HCl [Gew.-%] | Zeit [h] | H ₂ O ₂ | Viskosität [mPas] | Salz [%] | Transm. [%] | |
|----------|--------------------------------|--------------|----------|-------------------------------|-------------------|----------|-------------|-----|
| | | | | | 2,0 % | | 578 | 415 |
| 13 | D | 16 | 1,0 | - | 8,3 | 0,01 | 94 | 88 |
| 14 | D | 16 | 1,0 | + | 7,0 | 0,01 | 96 | 91 |

- 5 ¹⁾ D Linterszellstoff 4, Methylhydroxyethylcellulose, OCH₃ = 27,8 %, OC₂H₄ = 5,1 % (lufttrocken bei 1,4 % Feuchtigkeitsgehalt); wasserfeuchte Rohware, Trockengehalt ca. 59 %, Startviskosität vor Abbau (1,9 %, absolut trocken): 176 000 mPas

Patentansprüche:

- 5 1. Verfahren zur Depolymerisation von heißwasser-flockbaren Celluloseethern durch hydrolytischen Abbau mittels Säuren, dadurch gekennzeichnet, daß der Abbau bei einer Temperatur oberhalb des Flockpunktes des Celluloseethers als konzentrierter, wäßriger Slurry durchgeführt wird.
- 10 2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Celluloseether Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Hydroxyethylmethyl-, Hydroxypropylmethyl-, Ethylhydroxyethyl- oder Ethylmethylcellulose eingesetzt wird.
- 15 3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der abgebaute Celluloseether eine Höppler-Viskosität, gemessen 2,0 %ig (absolut trocken) in Wasser bei 20°C von ≤ 50 mPas aufweist.
- 20 4. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Säuren Mineralsäuren und/oder organische Säuren eingesetzt werden.
- 25 5. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Mineralsäuren Salz-, Schwefel-, Salpeter- und/oder Phosphorsäure eingesetzt werden.
- 30 6. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis von Wasser zu Celluloseether maximal 10:1 beträgt.
7. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß dem konzentrierten, wäßrigen Slurry vor, während

und/oder nach der Depolymerisation in saurem oder neutralem Milieu zusätzlich Oxidationsmittel zugesetzt werden.

8. Verfahren gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß als
5 Oxidationsmittel Peroxoverbindungen, Perborate, Natriumchlorit, Halogene und/oder Halogenoxide eingesetzt werden.
9. Verfahren gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß als
Oxidationsmittel Wasserstoffperoxid eingesetzt wird.
- 10
10. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Oxidationsmittel in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-%, bezogen auf den Celluloseether, eingesetzt wird.
- 15
11. Verfahren gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß nach der Depolymerisation der abgebaute Celluloseester mit mindestens einer wäßrigen Lösung eines basischen Salzes bei einer Temperatur oberhalb des Flockpunktes des abgebauten Celluloseethers gewaschen wird, um die wäßrige Lösung des abgebauten Celluloseethers auf
20 einen pH-Wert im Bereich von 5,5 bis 8,0 einzustellen.
12. Verfahren gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß als Salz Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Natriumsulfat und/oder Natriumhydrogensulfat eingesetzt wird.
- 25
13. Methylhydroxypropylcellulosen mit einer Höppler-Viskosität, gemessen 2,0 %ig (absolut trocken) in Wasser bei 20°C, von ≤ 50 mPas, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen Weißgrad aufweisen, der über 50 % liegt, bei einer Korngrößenverteilung, bei der der Anteil an Teilchen mit einer Größe von
30 $< 125 \mu\text{m}$ maximal 50 % beträgt.

14. Methylhydroxypropylcellulosen gemäß Anspruch 13, mit einer Höppler-Viskosität von 5 bis 50 mPas, dadurch gekennzeichnet, daß der Weißgrad über 60 % liegt.
- 5 15. Methylhydroxypropylcellulosen gemäß Anspruch 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen Salzgehalt aufweisen, der unter 0,4 Gew.-% liegt.
16. Methylhydroxypropylcellulosen gemäß mindestens einem der Ansprüche 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen Anteil an Methoxygruppen im
10 Bereich von 28 bis 32 Gew.-% und einen Anteil an Hydroxypropylgruppen im Bereich von 5 bis 9 Gew.-% aufweisen.
17. Verwendung der Methylhydroxypropylcellulosen gemäß mindestens einem der Ansprüche 13 bis 16, zum Beschichten von Arzneimitteln bzw. Saatgut sowie
15 zum Einsatz in Kosmetika, Lebensmitteln oder bei der Suspensionspolymerisation.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/08538

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08B11/20 C08B11/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| X | US 1 943 461 A (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 16 January 1934 (1934-01-16) cited in the application column 1, line 33-48; examples 1-3 | 1-6 |
| X | GB 342 391 A (DR. ALEXANDER WACKER GESELLSCHAFT FÜR ELEKTROCHEMISCHE INDUSTRIE GMBH) 5 February 1931 (1931-02-05) example 2 | 1,2,4,6 |
| X | EP 0 497 985 A (SHINETSU CHEMICAL CO) 12 August 1992 (1992-08-12) cited in the application | 13-15,17 |
| Y | examples 4,5 | 16 |
| | -/-- | |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 November 2000

Date of mailing of the international search report

27/11/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Radke, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inten. Appl. Application No

PCT/EP 00/08538

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| Y | US 5 719 274 A (DOENGES REINHARD ET AL) 17 February 1998 (1998-02-17) cited in the application column 6, line 24,25; claim 1 --- | 16 |
| A | US 3 391 135 A (OUNO SHIGERU ET AL) 2 July 1968 (1968-07-02) cited in the application example 2 --- | |
| A | US 4 061 859 A (CHENG WEN-JIU) 6 December 1977 (1977-12-06) cited in the application example 3.5 --- | |
| A | US 5 500 124 A (WALLISCH HEINZ ET AL) 19 March 1996 (1996-03-19) claims 1,3,7 --- | |
| A | EP 0 382 576 A (ALKO LTD) 16 August 1990 (1990-08-16) claims 1-5 ----- | |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inter. Appl. No.

PCT/EP 00/08538

| Patent document cited in search report | | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---|---------------------|---|--|
| US 1943461 | A | 16-01-1934 | NONE | |
| GB 342391 | A | | NONE | |
| EP 0497985 | A | 12-08-1992 | AU 647518 B AU 8393591 A CA 2071488 A,C CN 1072416 A,B DE 69129839 D DE 69129839 T WO 9203167 A JP 2831131 B KR 9509102 B US 5476668 A | 24-03-1994 17-03-1992 25-02-1992 26-05-1993 27-08-1998 11-02-1999 05-03-1992 02-12-1998 14-08-1995 19-12-1995 |
| US 5719274 | A | 17-02-1998 | DE 4434280 A CA 2159045 A DE 59505079 D EP 0708113 A JP 8176201 A US 5928709 A | 28-03-1996 27-03-1996 25-03-1999 24-04-1996 09-07-1996 27-07-1999 |
| US 3391135 | A | 02-07-1968 | GB 1122006 A | |
| US 4061859 | A | 06-12-1977 | BE 855674 A BR 7703824 A CA 1065312 A DE 2726780 A GB 1578575 A JP 1344102 C JP 52152985 A JP 60009041 B NL 7706458 A | 14-12-1977 18-04-1978 30-10-1979 15-12-1977 05-11-1980 29-10-1986 19-12-1977 07-03-1985 16-12-1977 |
| US 5500124 | A | 19-03-1996 | CA 2084589 A DE 59208547 D EP 0545426 A ES 2101787 T FI 925499 A MX 9207037 A | 07-06-1993 03-07-1997 09-06-1993 16-07-1997 07-06-1993 01-06-1993 |
| EP 0382576 | A | 16-08-1990 | AT 138388 T AT 127664 T AU 631842 B AU 4933390 A AU 4933490 A AU 620207 B AU 4933590 A CA 2009675 A CA 2009676 A CA 2009677 A DE 69022260 D DE 69022260 T DE 69027054 D DE 69027054 T DE 382576 T DE 382577 T DE 382578 T | 15-06-1996 15-09-1995 10-12-1992 16-08-1990 16-08-1990 13-02-1992 16-08-1990 10-08-1990 10-08-1990 10-08-1990 19-10-1995 14-03-1996 27-06-1996 31-10-1996 13-06-1991 13-06-1991 13-06-1991 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inter. Appl. No.

PCT/EP 00/08538

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| EP 0382576 A | | DK 382577 T | 17-06-1996 |
| | | DK 382578 T | 09-10-1995 |
| | | EP 0382577 A | 16-08-1990 |
| | | EP 0382578 A | 16-08-1990 |
| | | ES 2022084 T | 16-10-1996 |
| | | ES 2022087 T | 16-02-1996 |
| | | FI 103583 B | 30-07-1999 |
| | | GR 91300043 T | 15-11-1991 |
| | | GR 91300045 T | 15-11-1991 |
| | | GR 91300047 T | 15-11-1991 |
| | | GR 3018003 T | 29-02-1996 |
| | | GR 3020441 T | 31-10-1996 |
| | | JP 2245001 A | 28-09-1990 |
| | | JP 3071442 B | 31-07-2000 |
| | | JP 2245002 A | 28-09-1990 |
| | | JP 2915044 B | 05-07-1999 |
| | | JP 3022961 A | 31-01-1991 |
| | | NZ 232432 A | 25-09-1991 |
| | | NZ 232433 A | 21-12-1990 |
| | | NZ 232434 A | 25-09-1991 |
| | | US 5525368 A | 11-06-1996 |
| | | US 5569483 A | 29-10-1996 |
| | | US 5543162 A | 06-08-1996 |
| | | US 5366755 A | 22-11-1994 |
| | | US 5354424 A | 11-10-1994 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter. nationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/08538

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08B11/20 C08B11/08

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| X | US 1 943 461 A (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 16. Januar 1934 (1934-01-16) in der Anmeldung erwähnt Spalte 1, Zeile 33-48; Beispiele 1-3 --- | 1-6 |
| X | GB 342 391 A (DR. ALEXANDER WACKER GESELLSCHAFT FÜR ELEKTROCHEMISCHE INDUSTRIE GMBH) 5. Februar 1931 (1931-02-05) Beispiel 2 --- | 1,2,4,6 |
| X | EP 0 497 985 A (SHINETSU CHEMICAL CO) 12. August 1992 (1992-08-12) in der Anmeldung erwähnt | 13-15,17 |
| Y | Beispiele 4,5 --- | 16 |
| | --- -/-- | |



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

20. November 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

27/11/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Radke, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/08538

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| Y | US 5 719 274 A (DOENGES REINHARD ET AL) 17. Februar 1998 (1998-02-17) in der Anmeldung erwähnt Spalte 6, Zeile 24,25; Anspruch 1 ---- | 16 |
| A | US 3 391 135 A (OUNO SHIGERU ET AL) 2. Juli 1968 (1968-07-02) in der Anmeldung erwähnt Beispiel 2 ---- | |
| A | US 4 061 859 A (CHENG WEN-JIU) 6. Dezember 1977 (1977-12-06) in der Anmeldung erwähnt Beispiel 3.5 ---- | |
| A | US 5 500 124 A (WALLISCH HEINZ ET AL) 19. März 1996 (1996-03-19) Ansprüche 1,3,7 ---- | |
| A | EP 0 382 576 A (ALKO LTD) 16. August 1990 (1990-08-16) Ansprüche 1-5 ----- | |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/08538

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument | | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | | Datum der Veröffentlichung |
|---|---|-------------------------------|-----------------------------------|-------------|-------------------------------|
| US 1943461 | A | 16-01-1934 | KEINE | | |
| GB 342391 | A | | KEINE | | |
| EP 0497985 | A | 12-08-1992 | AU | 647518 B | 24-03-1994 |
| | | | AU | 8393591 A | 17-03-1992 |
| | | | CA | 2071488 A,C | 25-02-1992 |
| | | | CN | 1072416 A,B | 26-05-1993 |
| | | | DE | 69129839 D | 27-08-1998 |
| | | | DE | 69129839 T | 11-02-1999 |
| | | | WO | 9203167 A | 05-03-1992 |
| | | | JP | 2831131 B | 02-12-1998 |
| | | | KR | 9509102 B | 14-08-1995 |
| | | | US | 5476668 A | 19-12-1995 |
| US 5719274 | A | 17-02-1998 | DE | 4434280 A | 28-03-1996 |
| | | | CA | 2159045 A | 27-03-1996 |
| | | | DE | 59505079 D | 25-03-1999 |
| | | | EP | 0708113 A | 24-04-1996 |
| | | | JP | 8176201 A | 09-07-1996 |
| | | | US | 5928709 A | 27-07-1999 |
| US 3391135 | A | 02-07-1968 | GB | 1122006 A | |
| US 4061859 | A | 06-12-1977 | BE | 855674 A | 14-12-1977 |
| | | | BR | 7703824 A | 18-04-1978 |
| | | | CA | 1065312 A | 30-10-1979 |
| | | | DE | 2726780 A | 15-12-1977 |
| | | | GB | 1578575 A | 05-11-1980 |
| | | | JP | 1344102 C | 29-10-1986 |
| | | | JP | 52152985 A | 19-12-1977 |
| | | | JP | 60009041 B | 07-03-1985 |
| | | | NL | 7706458 A | 16-12-1977 |
| US 5500124 | A | 19-03-1996 | CA | 2084589 A | 07-06-1993 |
| | | | DE | 59208547 D | 03-07-1997 |
| | | | EP | 0545426 A | 09-06-1993 |
| | | | ES | 2101787 T | 16-07-1997 |
| | | | FI | 925499 A | 07-06-1993 |
| | | | MX | 9207037 A | 01-06-1993 |
| EP 0382576 | A | 16-08-1990 | AT | 138388 T | 15-06-1996 |
| | | | AT | 127664 T | 15-09-1995 |
| | | | AU | 631842 B | 10-12-1992 |
| | | | AU | 4933390 A | 16-08-1990 |
| | | | AU | 4933490 A | 16-08-1990 |
| | | | AU | 620207 B | 13-02-1992 |
| | | | AU | 4933590 A | 16-08-1990 |
| | | | CA | 2009675 A | 10-08-1990 |
| | | | CA | 2009676 A | 10-08-1990 |
| | | | CA | 2009677 A | 10-08-1990 |
| | | | DE | 69022260 D | 19-10-1995 |
| | | | DE | 69022260 T | 14-03-1996 |
| | | | DE | 69027054 D | 27-06-1996 |
| | | | DE | 69027054 T | 31-10-1996 |
| | | | DE | 382576 T | 13-06-1991 |
| | | | DE | 382577 T | 13-06-1991 |
| | | | DE | 382578 T | 13-06-1991 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/08538

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| EP 0382576 A | | DK 382577 T | 17-06-1996 |
| | | DK 382578 T | 09-10-1995 |
| | | EP 0382577 A | 16-08-1990 |
| | | EP 0382578 A | 16-08-1990 |
| | | ES 2022084 T | 16-10-1996 |
| | | ES 2022087 T | 16-02-1996 |
| | | FI 103583 B | 30-07-1999 |
| | | GR 91300043 T | 15-11-1991 |
| | | GR 91300045 T | 15-11-1991 |
| | | GR 91300047 T | 15-11-1991 |
| | | GR 3018003 T | 29-02-1996 |
| | | GR 3020441 T | 31-10-1996 |
| | | JP 2245001 A | 28-09-1990 |
| | | JP 3071442 B | 31-07-2000 |
| | | JP 2245002 A | 28-09-1990 |
| | | JP 2915044 B | 05-07-1999 |
| | | JP 3022961 A | 31-01-1991 |
| | | NZ 232432 A | 25-09-1991 |
| | | NZ 232433 A | 21-12-1990 |
| | | NZ 232434 A | 25-09-1991 |
| | | US 5525368 A | 11-06-1996 |
| | | US 5569483 A | 29-10-1996 |
| | | US 5543162 A | 06-08-1996 |
| | | US 5366755 A | 22-11-1994 |
| | | US 5354424 A | 11-10-1994 |

